

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juli 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/063776 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07F 9/02**,
9/6571, 9/6574

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/052729

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Oktober 2004 (29.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 60 771.4 23. Dezember 2003 (23.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **OXENO OLEFINCHEMIE GMBH** [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ORTMANN, Dag-**
mara [DE/DE]; Nordstrasse 28, 45657 Recklinghausen
(DE). **WIESE, Klaus-Diether** [DE/DE]; Tuchmacher-
weg 8, 45721 Haltern am See (DE). **MÖLLER, Oliver**
[DE/DE]; Heinrich-Imig-Strasse 1, 45665 Recklinghausen
(DE). **FRIDAG, Dirk** [DE/DE]; Augustusstrasse 12,
45721 Haltern am See (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **OXENO OLEFINCHEMIE**
GMBH; Intellectual Property Management, Patente -
Marken, Bau 1042 / PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

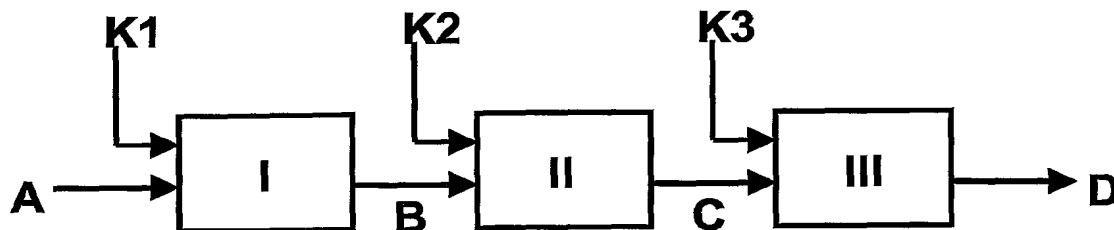
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TRIVALENT ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DREIWERSTIGEN ORGANOPHOSPHOR-VERBINDUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing organophosphites, organophosphonites and organophosphinites by the condensation of phosphorus trihalides or organophosphorus halides with organic compounds that carry hydroxy groups, in the presence of polymeric alkaline ion-exchange resins. The inventive method permits the production of trivalent organophosphorus compounds, which can be used e.g. as ligands in rhodium complexes that can be utilised as a catalyst in hydroformylation.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organophosphiten, Organophosphoniten und Organophosphiniten durch Kondensation von Phosphortribhalogeniden oder Organophosphorhalogeniden mit organischen, Hydroxy-Gruppen tragenden Verbindungen in Gegenwart von polymeren basischen Ionentauscherharzen. Durch das erfindungsgemässe Verfahren ist die Herstellung von dreiwertigen Organophosphor-Verbindungen, welche z.B. als Liganden in Rhodiumkomplexen verwendet werden können, die als Katalysator in der Hydroformylierung eingesetzt werden können, einfach möglich.

WO 2005/063776 A1

Verfahren zur Herstellung von dreiwertigen Organophosphor-Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organophosphiten, Organophosphoniten und Organophosphiniten durch Kondensation von Phosphortrihalogeniden oder Organophosphorhalogeniden mit organischen, Hydroxy-Gruppen tragenden Verbindungen in Gegenwart von polymeren basischen Ionentauscherharzen.

Organophosphor-Verbindungen haben wegen ihres breiten Anwendungsbereichs eine erhebliche industrielle Bedeutung erlangt. Sie werden beispielsweise als Weichmacher, Flammschutzmittel, UV-Stabilisatoren und Antioxidantien eingesetzt. Darüber hinaus stellen sie wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung von Fungiziden, Herbiziden, Insektiziden und Pharmazeutika dar. Entsprechend ist eine große Zahl von Herstellungsverfahren entwickelt worden. Eine besondere Bedeutung unter den Organophosphor-Verbindungen hat die Substanzklasse der Organophosphite. Ein Überblick über die Herstellungsmethoden für Organophosphite ist u.a. von K. Sasse in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Band XII/2, Kapitel 1, Thieme Verlag, Stuttgart (1964) und L. Maier, G. Kosolapoff, „Organic Phosphorus Compounds, Band 4, John Wiley & Sons, S. 255 – 462 sowie den darin enthaltenen Literaturverweisen zu finden.

Die Herstellung von Triarylphosphiten durch Umsetzung von Phosphortrihalogeniden mit geeigneten Phenolen gelingt in Anwesenheit eines Katalysators in einem inerten Lösemittel bei Temperaturen von 150 bis 200 °C (DE 20 28 878, DE 20 07 070). Der entstehende Chlorwasserstoff wird in-situ abdestilliert. Dieses Verfahren weist eine Reihe von Nachteilen auf. Um die in-situ-Destillation des Chlorwasserstoffs zu bewerkstelligen sind hohe Temperaturen notwendig. Besonders bei erhöhter Temperatur ist Chlorwasserstoff ausgesprochen korrosiv und erfordert daher den Einsatz spezieller Materialien beim Anlagenbau. Zudem sind die Reaktionszeiten sehr lang, was einen hohen Anteil an Nebenprodukten und damit eine aufwändige Reinigung des Rohprodukts zur Folge hat.

Technisch vorteilhafter ist deshalb oft die Kondensation von Phosphortrihalogeniden, Monoaryldichlorophosphiten oder Halogendiarylchlorophosphiten mit Phenolen in Gegenwart von basischen Verbindungen, die den entstehenden Chlorwasserstoff abfangen. Als Basen

werden meist Stickstoffverbindungen eingesetzt, etwa Trialkylamine (DD 301615, US 4,415,686, JP 54030140), Dimethylformamid (JP 10053595, EP 511156), N,N-Dialkylaniline oder Stickstoff-Heterocyclen wie Pyridin (G. Kosolapoff, „Organophosphorus Compounds“, John Wiley & Sons (1950), S. 184). Andere Verfahren wenden Alkali- und/oder
5 Erdalkalihydroxide an (EP 0032202). In JP 54030140 ist die Kondensation von Phosphortrihalogeniden mit Phenolen in Gegenwart unterstöchiometrischer Mengen von Aminen, Ammoniumsalzen, Carbonsäuren Guanidinen, Amiden, Amidinen, Sulfonen und Phosphinen beschrieben.

- 10 Die Schrift WO 91/09040 beschreibt die Herstellung von sterisch gehinderten Triarylphosphiten, ausgehend von den korrespondierenden Phenolen und Phosphortrihalogenid in Anwesenheit von Mercaptothiazolen und Dithiocarbaminsäure-Derivaten.

Ein Überblick über die Synthesemethoden der Organophosphonite ist beispielsweise in Houben-
15 Weyl, „Methoden der Organischen Chemie“, XII/1, S. 44 ff. gegeben. Ein Überblick über die Methoden für die Synthese von Organophosphiniten ist in Houben-Weyl, „Methoden der Organischen Chemie“, XII/1, S. 210 ff. gegeben.

Ein Nachteil der technisch bekannten Verfahren ist die Abtrennung der Base und/oder ihrer
20 Reaktionsprodukte bzw. der Katalysatoren bei der Aufarbeitung des Organophosphor-Rohprodukts. Eine destillative Trennung ist wegen der geringen Dampfdrücke der beteiligten Komponenten oft schwer möglich oder sogar unmöglich. Wenn eine feste Base eingesetzt wird und/oder die Reaktionsprodukte der Base in fester Form anfallen oder eine Ausfällung der Base und/oder ihrer Reaktionsprodukte möglich ist, kann eine Abtrennung vom Rohprodukt durch
25 Filtration oder Sedimentation erfolgen. Diese Trennoperationen sind bekanntermaßen im industriellen Maßstab, insbesondere bei kontinuierlicher Verfahrensweise, im technischen Aufbau und Betrieb ausgesprochen aufwändig. Sie sind empfindlich gegenüber Änderungen der Betriebsparameter und/oder Art und Eigenschaften der zu trennenden Substanzen. In der Regel ist auch der Einsatz großer Lösemittelmengen erforderlich, zum Beispiel, um Wertprodukt vom
30 Filterkuchen zu waschen. Dies gelingt oft jedoch nur unvollständig (US 5,710,307).

Bei Einsatz von tertiären Aminen, insbesondere Triethylamin, können die ausfallenden Trialkylammoniumhalogenide zu einem starken Anstieg der Viskosität der Reaktionsmasse und zur Bildung von Wandbelägen führen. Unter diesen Bedingungen sind Rühren und Wärmeaustausch erheblich erschwert. Um diesem Nachteil zu begegnen, schlägt die Schrift EP
5 1 234 831 längerkettige tertiäre Amine wie Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-iso-butylamin und Tri-tert-butylamin vor. Die weiter oben genannten prinzipiellen Nachteile der Filtration bleiben im technischen Maßstab aber dennoch bestehen.

Eine weitere Aufarbeitung der Organophosphor-Rohprodukte kann durch dem Fachmann
10 bekannte Verfahren erfolgen, beispielsweise durch (fraktionierte) Kristallisation, Sublimation, Fällung oder chromatographische Verfahren ggf. auch durch Destillation oder Rektifikation. Auch der Einsatz dieser Trennverfahren ist im industriellen Maßstab mit großem technischen Aufwand verbunden.

15 Die Schrift EP 0 285 136 beansprucht ein Verfahren zur Reinigung von tertiären Organophosphiten von fünfwertigen Organophosphor-Verbindungen, die als Nebenprodukte der Synthese oder auch als Abbau- bzw. Hydrolyseprodukte der tertiären Organophosphite entstehen. Das Verfahren sieht eine Behandlung des gelösten verunreinigten Organophosphits mit Wasser bei erhöhter Temperatur in Gegenwart einer Lewis-Base vor. Als Lewis-Basen
20 werden anorganische Salze (Carbonate, Hydroxide, Oxide), tertiäre Amine und Polymere, die Amin-Gruppen tragen, eingesetzt.

Die Synthese der Organophosphor-Verbindungen selbst wird jedoch nicht angesprochen. Ein Nachteil des beanspruchten Verfahrens liegt in der Behandlung mit Wasser. Nicht nur die zu
25 entfernenden Verunreinigungen sondern auch die tertiären Organophosphite selbst reagieren unter den genannten Bedingungen, so dass, je nach Hydrolysestabilität der Organophosphite, ein Teil des Wertprodukts verloren geht.

In DE 100 53 272 wird die Herstellung von Diphosphiten beschrieben, bei denen eine
30 Phosphiteinheit einen Salicylsäurebaustein aufweist. In DE 100 58 383 wird die Herstellung von Phosphininen beschrieben, die zumindest zwei Phosphoratome aufweisen. In DE 101 14 868

wird die Herstellung von Diphosphinen beschrieben. In DE 101 40 083 und DE 101 40 072 wird die Herstellung von Diphosphiten beschrieben, bei denen beide Phosphiteinheiten einen Salicylsäurebaustein aufweisen. In DE 101 400 86 wird die Herstellung von Monophosphiten beschrieben, die einen Salicylsäurebaustein aufweisen. In DE 102 10 918 wird die Herstellung von Diphosphiten beschrieben, bei denen zumindest ein Phosphit ebenfalls ein Salicylsäurebaustein aufweist. In allen vorgenannten Dokumenten wird bei der Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen die Verwendung von tertiären Aminen, insbesondere von Triethylamin, Pyridin oder N-Methylpyrrolidinon, beschrieben.

- 10 Die bekannten Verfahren weisen einen oder mehreren der folgenden Nachteile auf:
- a) Die vollständige Abtrennung der eingesetzten Base vom Zielprodukt ist aufwändig
 - b) Die bei der Umsetzung entstandenen Salze der eingesetzten Base sind häufig voluminös oder fallen in einer Korngrößenverteilung an, die die Abtrennung durch Filtration erschwert.
 - c) Die Einhaltung der gewünschten Reaktionstemperatur ist wegen der hohen Exothermie schwierig.

15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb in der Bereitstellung eines einfachen Verfahrens zur Herstellung von dreiwertigen Organophosphor-Verbindungen, das einen oder mehrere dieser Nachteile nicht aufweist.

- 20 Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe dadurch gelöst werden konnte, dass trivalente organische Phosphorverbindungen, die mindestens eine P-O-Bindung aufweisen, durch Umsetzung von einer trivalenten Phosphorverbindung, bei der mindestens ein Halogenatom am Phosphoratom gebunden ist, mit einer organischen Verbindung, die mindestens eine OH-Gruppe aufweist, in Gegenwart eines Ionenaustauscherharzes hergestellt werden. Dies ist insbesondere deshalb überraschend, da trotz der Verwendung eines
- 25 heterogenen Substrates zum Abfangen des entstehenden Halogenwasserstoffes keine Einbussen bei der Ausbeute zu verzeichnen waren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von

30 dreiwertigen Organophosphor-Verbindungen durch Kondensation von Phosphorverbindungen der Formel i



(i)

wobei Hal = Halogenid, ausgewählt aus Chlor, Brom und Iod, wobei beim Vorhandensein mehrerer Halogenide ($a > 1$) diese gleich oder unterschiedlich sein können, R = über ein Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Atom an das Phosphor gebundener organischer Rest, der vorzugsweise zumindest 2, besonders bevorzugt zumindest 3 Kohlenstoffatome aufweist, wobei wenn $a < 2$ ist, die vorhandenen Reste R gleich oder unterschiedlich sein können, und $a = 1$ bis 3 bedeuten,

mit organischen Verbindungen, die zumindest eine OH-Gruppe aufweisen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in Gegenwart zumindest eines basischen Ionenaustauscherharzes, insbesondere schwach basischen, also Ionenaustauscher, die in der Form des freien Amins vorliegen, durchgeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den herkömmlichen Verfahren folgende Vorteile:

- a) Es entstehen keine salzartigen Nebenprodukte, die nur schwer vom Zielprodukt getrennt werden können.
- b) Die eingesetzte Base liegt als Feststoff vor, der trotz Reaktion mit dem Halogenwasserstoff seinen Aggregatzustand nicht ändert und im wesentlichen seine Größe beibehält. Der üblicherweise als Packung oder Perlen vorliegende Ionenaustauscher des erfindungsgemäßen Verfahrens kann mit einfachsten Mitteln aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, z.B. durch Verwendung von grobmaschigen, auf die Größe der Ionenaustauscherpartikel abgestimmte Siebe.
- c) Ein Anhaften von großen Mengen an Wertprodukt wird allein durch die Größe und Form des Ionenaustauschers verhindert. Durch die Verwendung von Packungen bzw. Partikeln von relativ großer Partikelgröße ist die Oberfläche des Ionenaustauschers im Vergleich zum Volumen klein gegenüber einer ausgefällten Base herkömmlicher Art. Es sind deshalb bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch nur geringe Mengen an Lösemittel notwendig, um evtl. anhaftendes Wertprodukt von der Oberfläche der verbrauchten Base abzuspülen.
- d) Bei Verwendung von Ionenaustauscher ist die Geschwindigkeitskonstante der Umsetzung geringer als bei Verwendung von homogen gelösten Basen. Dadurch bedingt, wird die exotherme Reaktion leichter beherrschbar.

e) Es entstehen während der Reaktion keine voluminöse Salze, die aufgrund der durch sie bewirkten Anstieg der Viskosität zu Konzentrations- und Temperaturunterschiede im Reaktionsgemisch verursachen können.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll. Dem Fachmann ergeben sich weitere Varianten, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung, deren Anwendungsbreite sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt, sind.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von dreiwertigen Organophosphor-Verbindungen durch Kondensation von Phosphorverbindungen der Formel i

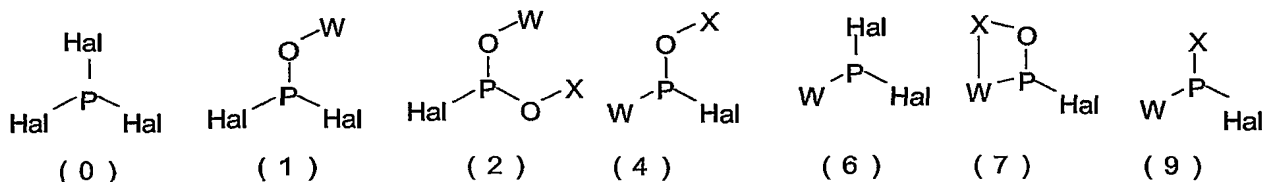


wobei Hal = Halogenid, ausgewählt aus Chlor, Brom und Iod, wobei beim Vorhandensein mehrerer Halogenide ($a > 1$) diese gleich oder unterschiedlich sein können, R = über ein

15 Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Atom an das Phosphor gebundener organischer Rest, der vorzugsweise zumindest 2, besonders bevorzugt zumindest 3 Kohlenstoffatome aufweist, wobei wenn $a < 2$ ist, die vorhandenen Reste R gleich oder unterschiedlich sein können und gegebenenfalls miteinander kovalent verknüpft sein können, und $a = 1$ bis 3 bedeuten, mit organischen Verbindungen, die zumindest eine OH-Gruppe aufweisen, zeichnet sich dadurch
20 aus, dass die Kondensationsreaktion in Gegenwart zumindest eines basischen, insbesondere schwach basischen Ionenaustauscherharzes, also Ionenaustauscher, die beispielsweise in der Form des freien Amins (nicht in der OH-Form) vorliegen, durchgeführt wird.

Als Phosphorverbindung der Formel i wird bevorzugt zumindest eine Verbindung, ausgewählt

25 aus den Verbindungen der nachfolgenden Formeln



mit Hal gleich Halogenid, W und X gleich substituierte oder unsubstituierte, aliphatische,

alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische oder aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei X und W gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein können, eingesetzt. Die substituierten Kohlenwasserstoffreste können z.B. einen
5 oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus primären, sekundären oder tertiären Alkylgruppen, alicyclischen Gruppen, aromatischen Gruppen, $-N(R^5)_2$, $-NHR^5$, $-NH_2$, Fluor, Chlor, Brom, Jod, $-CN$, $-C(O)-R^5$, $-C(O)H$ oder $-C(O)O-R^5$, $-CF_3$, $-O-R^5$, $-C(O)N-R^5$, $-OC(O)-R^5$ und/oder $-Si(R^5)_3$, mit R^5 gleich einem monovalenten, bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest, wie z.B. einen Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder n-
10 Butyl- oder tert.-Butylrest oder z.B. einen Arylrest, insbesondere Phenyl- oder Naphthylrest, aufweisen. Sind mehrere Kohlenwasserstoffreste R^5 vorhanden, so können diese gleich oder unterschiedlich sein.

Die Substituenten sind vorzugsweise beschränkt auf solche, die keinen Einfluss auf die Reaktion
15 selbst haben. Besonders bevorzugte Substituenten können ausgewählt sein aus den Halogenen, wie z.B. Chlor, Brom oder Jod, den Alkylresten, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, sec.-Butyl, t-Butyl, neo-Pentyl, sec-Amyl, t-Amyl, iso-Octyl, t-Octyl, 2-Ethylhexyl, iso-Nonyl, iso-Decyl oder Octadecyl, den Arylresten, wie z.B. Phenyl, Naphthyl oder Anthracyl, den Alkylarylresten, wie z.B. Toly, Xyl, Dimethylphenyl, Diethylphenyl, Trimethylphenyl,
20 Triethylphenyl oder p-Alkylphenyl, den Aralkylresten, wie z.B. Benzyl oder Phenylethyl, den alicyclischen Resten, wie z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclohexylethyl oder 1-Methylcyclohexyl, den Alkoxyresten, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder Pentoxy, den Aryloxyresten, wie z.B. Phenoxy oder Naphthoxy, $-OC(O)R^5$ oder $-C(O)R^5$, wie z.B. Acetyl, Propionyl, Trimethylacetoxy, Triethylacetoxy oder Triphenylacetoxy, und den drei
25 Kohlenwasserstoffreste aufweisenden Silylresten ($-Si(\text{Hydrocarbyl})_3$), wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder Triphenylsilyl.

Von den oben aufgeführten Phosphortrihalogeniden und Organophosphorhalogeniden werden bevorzugt Phosphortrichlorid und die Organophosphorchloride eingesetzt.

30 Weisen die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Verbindungen Amingruppen, also

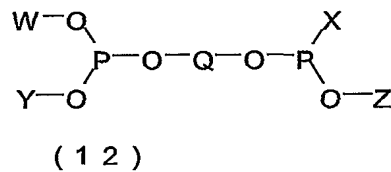
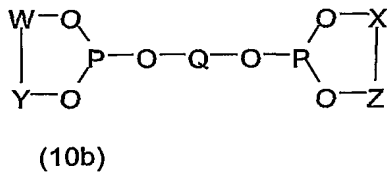
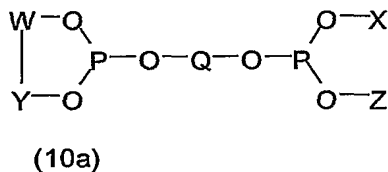
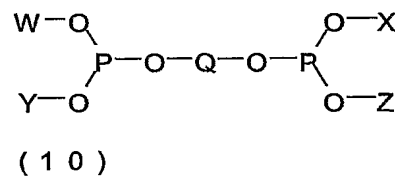
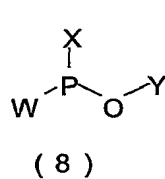
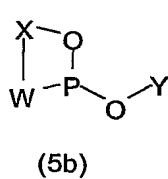
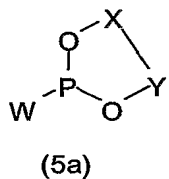
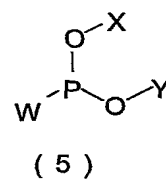
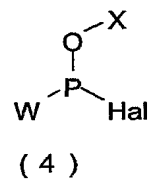
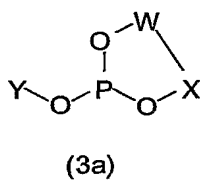
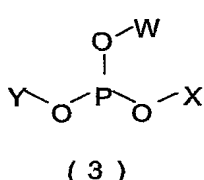
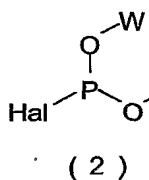
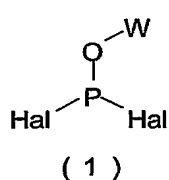
–NH₂, –N(R⁵)₂ oder –NHR⁵ auf, so müssen diese in Gleichgewichtsreaktionen gegenüber den Amingruppen des Ionenaustauschers als schwächere Base fungieren. Verbindungen die Amingruppen aufweisen und die diese Bedingung nicht erfüllen können nicht (direkt) als Edukte in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Eine Möglichkeit den Einsatz solcher
5 Verbindungen doch zu ermöglichen besteht darin, die entsprechenden Gruppen durch den Einbau von Schutzgruppen auf bekannte Art und Weise zu schützen und nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren die Schutzgruppe wieder zu entfernen.

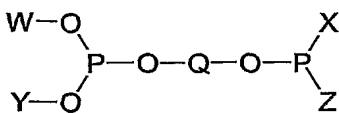
Als Hydroxy-Gruppen-aufweisende Kupplungskomponente können in den erfindungsgemäßen
10 Kondensationsreaktionen aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Verbindungen mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden, die eine, zwei oder mehr Hydroxy-Gruppen aufweisen. Für die Herstellung von Monophosphorverbindungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden ausschließlich Verbindungen eingesetzt, die nur eine OH-Gruppe aufweisen.
15 Für die Herstellung von zwei oder mehr Phosphoratome aufweisende Verbindungen werden entsprechend Verbindungen eingesetzt, die zwei bzw. mehr OH-Gruppen aufweisen.

Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren als zumindest eine Hydroxy-Gruppe aufweisende Verbindung zumindest eine substituierte oder unsubstituierte Verbindung,
20 ausgewählt aus aliphatischen Alkoholen mit bis zu 19 Kohlenstoffatomen wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, t-Butanol, 2-Ethylhexanol, i-Nonanol, i-Decanol, i-Tridecanol, OH-substituierte aromatische Verbindungen, wie z.B. Phenol und Phenol-Derivate, 1,4-Dihydroxybenzol, 1,2-Dihydroxybenzol, 1,8-Dihydroxynaphtalin, 1,1'-Binaphtyl-2,2'-diol oder 2,2'-Binaphtyl-1,1'-diol, Di- oder Polyole, wie z.B. Glykole, Zucker,
25 wie z.B. Cyclodextrine eingesetzt wird, wobei die substituierten Verbindungen Substituenten, ausgewählt aus primären, sekundären oder tertiären Alkylgruppen, alicyclischen Gruppen, aromatischen Gruppen, –N(R⁵)₂, –NHR⁵, –NH₂, Fluor, Chlor, Brom, Jod, –CN, –C(O)–R⁵, –C(O)H oder –C(O)O–R⁵, –CF₃, –O–R⁵, –C(O)N–R⁵, –OC(O)–R⁵ und/oder –Si(R⁵)₃, mit R⁵ gleich einem monovalenten, bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden
30 Kohlenwasserstoffrest, aufweisen. Sind mehrere Kohlenwasserstoffreste R⁵ vorhanden, so können diese gleich oder unterschiedlich sein. Die Substituenten sind vorzugsweise beschränkt

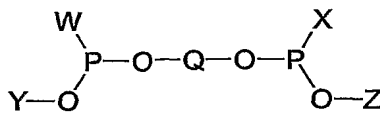
auf solche, die keinen Einfluss auf die Reaktion selbst haben. Besonders bevorzugte Substituenten können ausgewählt sein aus den Halogenen, wie z.B. Chlor, Brom oder Jod, den Alkylresten, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, sec.-Butyl, t-Butyl, neo-Pentyl, sec-Amyl, t-Amyl, iso-Octyl, t-Octyl, 2-Ethylhexyl, iso-Nonyl, iso-Decyl oder Octadecyl, den Arylresten, wie z.B. Phenyl, Naphthyl oder Anthracyl, den Alkylarylresten, wie z.B. Toly, Xyl, Dimethylphenyl, Diethylphenyl, Trimethylphenyl, Triethylphenyl oder p-Alkylphenyl, den Aralkylresten, wie z.B. Benzyl oder Phenylethyl, den alicyclischen Resten, wie z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclohexylethyl oder 1-Methylcyclohexyl, den Alkoxyresten, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder Pentoxy, den Aryloxyresten, wie z.B. Phenoxy oder Naphthoxy, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{R}^5$, wie z.B. Acetyl, Propionyl, Trimethylacetoxy, Triethylacetoxy oder Triphenylacetoxy, und den drei Kohlenwasserstoffreste aufweisenden Silylresten $(-\text{Si}(\text{R}^5)_3)$, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder Triphenylsilyl.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann als dreiwertige Organophosphor-Verbindung bevorzugt zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus den Verbindungen der nachfolgenden Formeln

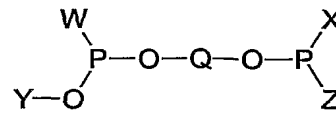




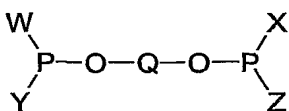
(13)



(14)



(15)

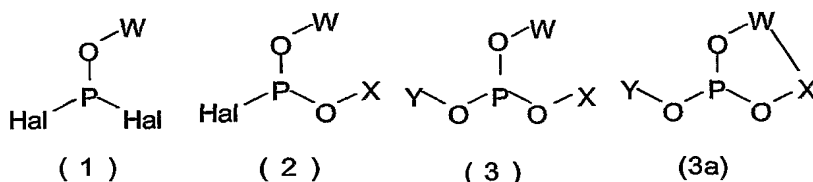


(16)

mit W, X, Y und Z gleich substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische oder aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 – 50 Kohlenstoffatomen, wobei W, X, Y und Z gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sind, und mit Q gleich ein zumindest zweiwertiger, substituerter oder unsubstituierter aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aromatisch-aromatischer oder aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest, hergestellt werden. Die substituierten Kohlenwasserstoffreste können einen oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus primären, sekundären oder tertiären Alkylgruppen, alicyclischen Gruppen, aromatischen Gruppen, $-\text{N}(\text{R}^5)_2$, $-\text{NHR}^5$, $-\text{NH}_2$, Fluor, Chlor, Brom, Jod, $-\text{CN}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^5$, $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}^5$, $-\text{CF}_3$, $-\text{O}-\text{R}^5$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}-\text{R}^5$, $-\text{OC}(\text{O})-\text{R}^5$ und/oder $-\text{Si}(\text{R}^5)_3$, mit R^5 gleich einem monovalenten, bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest, aufweisen. Sind mehrere Kohlenwasserstoffreste R^5 vorhanden, so können diese gleich oder unterschiedlich sein. Die Substituenten sind vorzugsweise beschränkt auf solche, die keinen Einfluss auf die Reaktion selbst haben. Besonders bevorzugte Substituenten können ausgewählt sein aus den Halogenen, wie z.B. Chlor, Brom oder Jod, den Alkylresten, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, sec.-Butyl, t-Butyl, neo-Pentyl, sec-Amyl, t-Amyl, iso-Octyl, t-Octyl, 2-Ethylhexyl, iso-Nonyl, iso-Decyl oder Octadecyl, den Arylresten, wie z.B. Phenyl, Naphthyl oder Anthracyl, den Alkylarylresten, wie z.B. Toly, Xylyl, Dimethylphenyl, Diethylphenyl, Trimethylphenyl, Triethylphenyl oder p-Alkylphenyl, den Aralkylresten, wie z.B. Benzyl oder Phenylethyl, den alicyclischen Resten, wie z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclohexylethyl oder 1-Methylcyclohexyl, den Alkoxyresten, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder Pentoxy, den Aryloxyresten, wie z.B. Phenoxy oder Naphthoxy, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{R}^5$, wie z.B. Acetyl, Propionyl, Trimethylacetoxy,

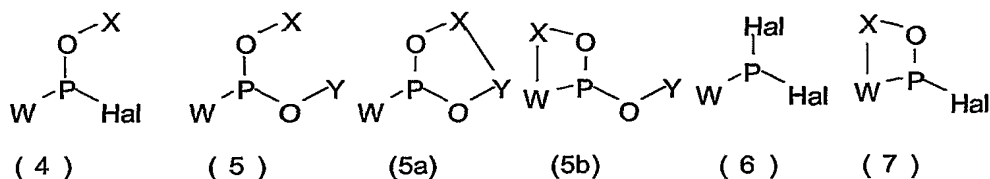
TriEthylacetoxo oder Triphenylacetoxo, und den drei Kohlenwasserstoffreste aufweisenden Silylresten (-Si(Hydrocarbyl)₃, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl oder Triphenylsilyl.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt insbesondere die Herstellung von
 5 Dihalogenphosphiten 1, Monohalogenphosphiten 2 oder Triorganophosphiten 3 und 3a durch Kondensation von Dihalogenphosphiten 1, Monohalogenphosphiten 2 und Phosphortrihalogeniden mit ein- oder mehrfach OH-substituierten, also OH-Gruppen aufweisenden organischen Verbindungen.



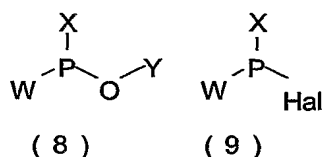
W, X und Y haben dabei die oben angegebene Bedeutung. Vorzugsweise bedeuten W, X und Y aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen. X, Y und W können gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander
 15 verknüpft sein, wie beispielsweise in Struktur 3a.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt auch die Herstellung von Halogendiorganophosphoniten 4, Triorganophosphoniten 5, 5a oder 5b, in dem die Kondensation von Dihalogenorganophosphoniten 6 oder Halogendiorganophosphoniten 4 bzw.
 20 7 mit ein- oder mehrfach OH-substituierten organischen Verbindungen in Gegenwart basischer Ionentauscherharze durchgeführt wird. W, X und Y haben dabei die weiter oben genannte Bedeutung.

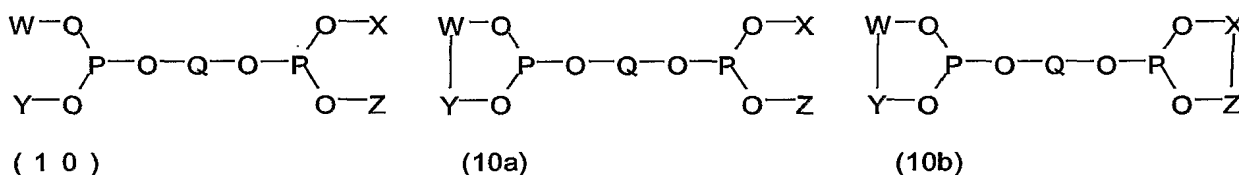


In einer weiteren Verfahrensvariante können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren

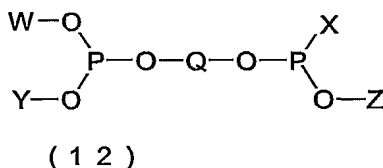
Triorganophosphinite **8** durch Kondensation von Halogenorganophosphiniten **9** mit ein- oder mehrfach OH-substituierten organischen Verbindungen in Gegenwart basischer Ionenaustauscherharze hergestellt werden.



Durch das erfindungsgemäße Verfahren können auch Bisphosphite der Struktur **10**, **10a** oder **10b** durch Kondensation von zwei- oder mehrfach OH-substituierten Kohlenwasserstoffen mit Diorganohalogenphosphiten **2** in Gegenwart eines oder mehrerer basischer Ionentauscherharze hergestellt werden.

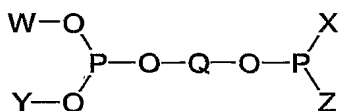


Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können in einer weiteren Ausführungsvariante Diphosphor-Verbindungen des Phosphit-Phosphonit-Typs **12** durch Kondensation von zwei- oder mehrfach OH-substituierten Kohlenwasserstoffen mit Diorganohalogenphosphiten **2** und Halogendiorganophosphoniten **4** in Gegenwart von einem oder mehreren basischer Ionentauscherharze hergestellt werden.



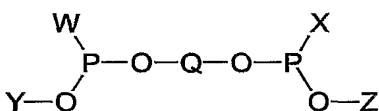
Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können in einer weiteren Ausführungsvariante Diphosphor-Verbindungen des Phosphit-Phosphinit-Typs **13** durch Kondensation von zwei-

oder mehrfach OH-substituierten Kohlenwasserstoffen mit Halogenphosphiniten 9 und Diorganohalogenphosphiten 2 in Gegenwart von einem oder mehreren basischen Ionentauscherharzen hergestellt werden.



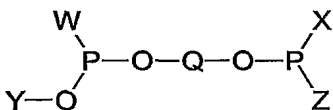
(13)

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können in einer weiteren Ausführungsvariante Diphosphonit-Verbindungen 14 durch Kondensation von zwei- oder mehrfach OH-substituierten Kohlenwasserstoffen mit Halogendiorganophosphoniten 4 in Gegenwart eines oder mehrerer basischer Ionentauscherharze hergestellt werden.



(14)

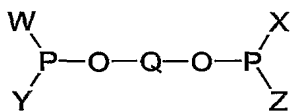
Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können in einer weiteren Ausführungsvariante Verbindungen des Phosphonit-Phosphinit-Typs 15 durch Kondensation von zwei- oder mehrfach OH-substituierten Kohlenwasserstoffen mit Halogendiorganophosphoniten 4 und Halogenorganophosphiniten 9 in Gegenwart eines oder mehrerer basischer Ionentauscherharze hergestellt werden.



(15)

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können in einer weiteren Ausführungsvariante Diphosphinit-Verbindungen 16 durch Kondensation von zwei- oder mehrfach OH-substituierten

Kohlenwasserstoffen mit Halogenorganophosphiniten **9** in Gegenwart eines oder mehrerer basischer Ionentauscherharze hergestellt werden.



(16)

5

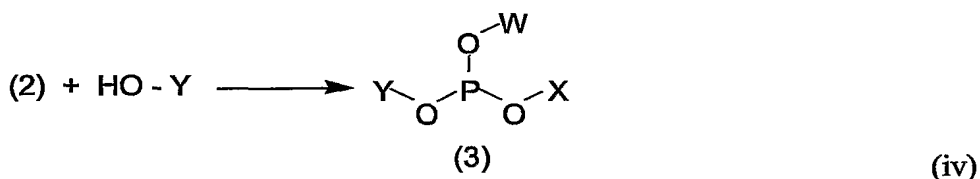
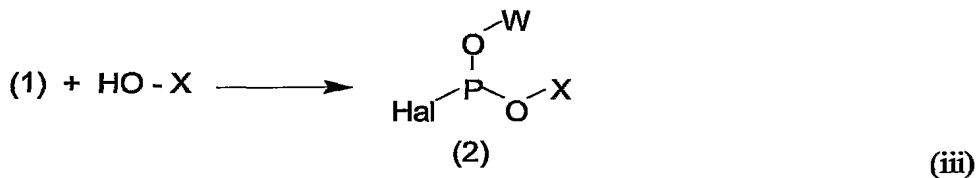
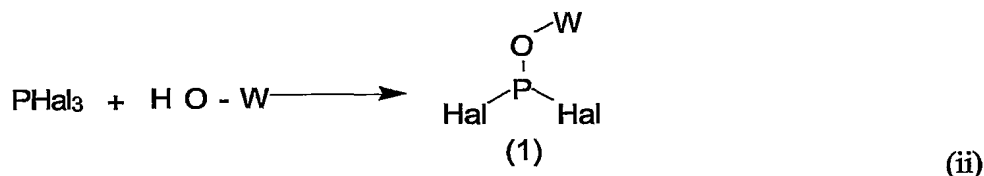
In den Formeln **10** bis **16** können Q, W, X, Y und/oder Z die oben angegebene Bedeutung haben. Insbesondere bedeutet Q bivalente Kohlenwasserstoffreste, die aliphatisch, alicyclisch, aliphatisch-alicyclisch, heterocyclisch, aliphatisch-heterocyclisch, aromatisch, aromatisch-aromatisch oder aliphatisch-aromatisch sein können und substituiert oder unsubstituiert sein können und W, X, Y und Z bedeuten aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen, die unsubstituiert oder substituiert sein können, wobei X, Y, W und Z können gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein, wie beispielhaft in Formel **10a** oder **10b** gezeigt wird.

15

Die Herstellung asymmetrischer Organophosphite und asymmetrischer Phosphonite gelingt nach K. Sasse in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Band XII/2, Kapitel 1, S. 62 ff., Thieme Verlag, Stuttgart (1964) und G. M. Kosolapoff, „Organophosphorus Compounds“, chap. 7, XV, pp. 139, John Wiley, New York (1950) und den darin enthaltenen Literaturverweisen durch schrittweise Umsetzung der als Ausgangssubstanzen eingesetzten Organophosphorhalogenide bzw. Phosphorhalogenide mit Hydroxy-Gruppen enthaltenden Verbindungen in Gegenwart von Aminen. Je nach der gewünschten Zielverbindung kann das erfindungsgemäße Verfahren einen oder mehrere Reaktionsschritte beinhalten, wobei die Umsetzung jeweils einer zumindest eine Phosphor-Halogen-Bindung aufweisende Verbindung mit einer zumindest eine Hydroxy-Gruppe aufweisenden Verbindung ein Reaktionsschritt ist. Entsprechend kann das erfindungsgemäße Verfahren als Mehrstufenprozess zur Herstellung asymmetrischer Organophosphite und asymmetrischer Phosphonite ausgeführt werden, wobei die Reaktionsschritte jeweils in Gegenwart eines (schwach) basischen Ionenaustauschers

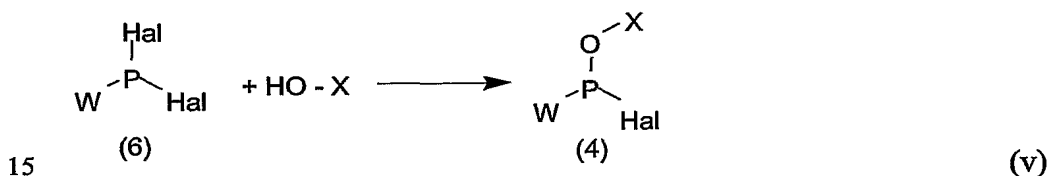
25

durchgeführt wird.

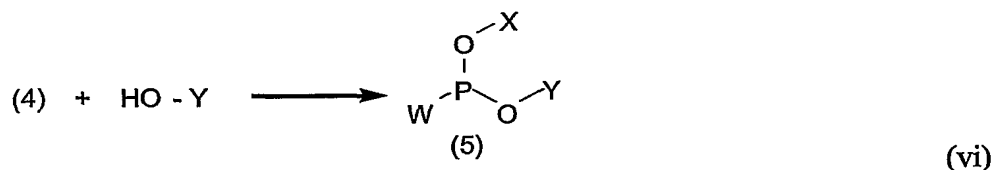


5

Wie in den Formeln ii, iii und iv illustriert, kann, ausgehend von einem Phosphortrihalogenid, durch Umsetzung mit einem Äquivalent einer eine Hydroxy-Gruppe enthaltenden Verbindung HO-W ein Organophosphordihalogenid, durch Umsetzung des Organophosphordihalogenids mit einem weiteren Äquivalent einer eine Hydroxy-Gruppen enthaltenden Verbindung HO-X ein Diorganophosphorhalogenid und durch weitere Umsetzung mit einem Äquivalent einer eine Hydroxy-Gruppe enthaltenen Verbindung HO-Y schließlich ein asymmetrisches Triorganophosphit hergestellt werden. Bei der Herstellung asymmetrischer Phosphonite kann eine analoge Vorgehensweise gemäss den Formeln v und vi angewendet werden.

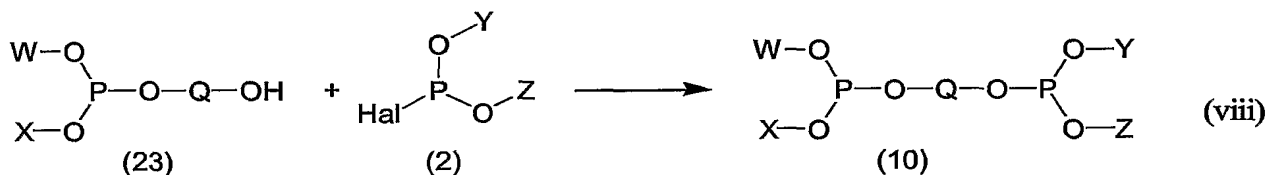
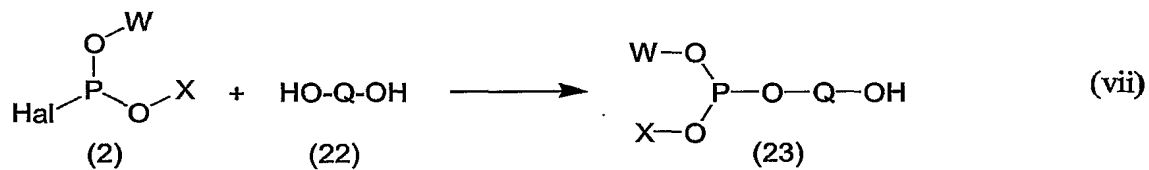


15



In den nachfolgenden Formeln vii und viii wird die erfindungsgemäße schrittweise Herstellung

einer Diphosphor-Verbindung am Beispiel eines Bisphosphits **10** gezeigt. Eine Dihydroxy-Verbindung **22** wird mit einem Äquivalent eines Halogendiorganophosphits **2** zur Verbindung **23** umgesetzt, die schließlich mit einem weiteren Äquivalent eines Halogendiorganophosphits zum Bisphosphit **10** umgesetzt wird. Die genannten Halogendiorganophosphite können gleich
 5 oder verschieden sein, so dass symmetrische oder asymmetrische Bisphosphite erhalten werden.



In den Formeln **ii** bis **viii** haben W, X, Y, Z und Q die bereits weiter oben genannten
 10 Bedeutungen.

Gemäss den Formeln **vii** und **viii** können Dihydroxy-Verbindungen **22** mit Diorganophosphiten **2**, Halogendiorganophosphoniten **4** bzw. **7**, Halogenorganophosphiniten **9** umgesetzt werden. In zwei Reaktionsschritten können asymmetrische Diphosphor-Verbindungen hergestellt werden
 15 wie, Bisphosphite **10**, Phosphit-Phosphonit-Verbindungen **12**, Phosphit-Phosphinit-Verbindungen **13**, Bisphosphonite **14**, Phosphonit-Phosphinit-Verbindungen **15** und Bisphosphinite **16**. Bei gleichen Organophosphorhalogeniden kann die Herstellung der symmetrischen Diphosphor-Verbindungen selbstverständlich in einem Verfahrensschritt erfolgen. Wenn die Reaktivitäten zweier Organophosphorhalogenide gegenüber Dihydroxy-
 20 Verbindungen **22** hinreichend verschieden ist, kann die Herstellung asymmetrischer Diphosphor-Verbindungen ebenfalls in einem Verfahrensschritt durchgeführt werden. Andernfalls muss für jeden Reaktionsschritt ein Verfahrensschritt vorgesehen werden.

Analog zu den Reaktionen **vii** und **viii** können auch Verbindungen, die mehr als zwei Phosphor-

Einheiten tragen hergestellt werden, indem Verbindungen, die drei oder mehr Hydroxy-Gruppen aufweisen, schrittweise mit Organophosphorhalogeniden umgesetzt werden.

Wenn eine Verbindung, die noch eine oder mehrere Hydroxy-Gruppen beinhaltet, z.B. eine
5 Verbindung der Struktur **23**, Ziel der Herstellung ist, kann die Reaktionssequenz auf dieser Stufe abgebrochen werden. Eine vollständige Umsetzung der Hydroxy-Gruppen ist nicht notwendig.

Die in Reaktionsschemata **ii** bis **viii** illustrierten Reaktionsschritte können diskontinuierlich
10 durchgeführt werden. Dabei wird eine Kupplungskomponente zusammen mit einem oder mehreren Ionentauscherharzen vorgelegt und anschließend die zweite Kupplungskomponente zudosiert. Über den Zulauf der Komponenten oder durch Zulauf von Lösemittel kann ggf. die Wärmeproduktionsrate bzw. die Temperatur in der Reaktionsmischung geregelt werden. Bei der diskontinuierlichen Fahrweise ist es für eine möglichst hohe Ausbeute an Wunschprodukt
15 wichtig, die richtige Kupplungskomponente vorzulegen, bzw. zuzudosieren. Beispielsweise wird bei der gezielten Herstellung von asymmetrischen Organophosphor-Verbindungen der Formeln **1**, **2**, **3**, **3a**, **4**, **5**, **5a**, **5b** oder **8** gemäss der Schemata **ii** bis **vi** bevorzugt die Phosphorverbindung, also das Phosphorhalogenid bzw. das Organophosphorhalogenid zusammen mit einem oder mehreren basischen Ionentauscherharzen vorgelegt und anschließend
20 die OH-Gruppe aufweisende Verbindung (Hydroxy-Komponente) zudosiert. Bei der gezielten Herstellung asymmetrischer Diphosphor-Verbindungen gemäss der Schemata **vii** und **viii** wird bevorzugt die OH-Gruppen aufweisende Komponente zusammen mit einem oder mehreren Ionentauscherharzen vorgelegt und anschließend das Organophosphorhalogenid zudosiert.

25 Nach jedem Verfahrensschritt aber auch nach jedem Reaktionsschritt kann das Rohprodukt aufgearbeitet und im nächsten Reaktionsschritt weiter umgesetzt werden. Es kann aber auch vorteilhafter sein, nach der vollständigen Umsetzung einer Kupplungskomponente die nächste Komponente direkt zuzugeben und auf die Aufarbeitung zwischen beiden Reaktionsschritten zu verzichten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung soll unter der Umsetzung jeweils einer
30 zumindest eine Phosphor-Halogen-Bindung aufweisende Verbindung mit einer zumindest eine Hydroxy-Gruppe aufweisenden Verbindung ein Reaktionsschritt verstanden werden.

Die Reaktionszeit in den einzelnen Reaktionsschritten kann gleich oder verschieden sein, in jedem Fall aber hinreichend lang, um den gewünschten Umsatz zu erzielen. Die Reaktionstemperaturen in den einzelnen Reaktionsschritten können gleich oder unterschiedlich sein. Der oder die in den einzelnen Reaktionsschritten eingesetzten basischen
5 Ionentauscherharze können gleich oder unterschiedlich sein.

Als Reaktoren für eine diskontinuierliche Reaktionsführung können Rührkessel verwendet werden. Der bzw. die basischen Ionentauscherharze können dabei z.B. als frei bewegliche Perlen in der Reaktionsmischung eingesetzt werden. Es ist auch möglich den oder die
10 Ionentauscherharze in Form von durch den Konvektionsstrom der Rührers angeströmten Packungen zusammenzufassen. Ein Einsatz von sogenannten „spinning basket“-Rührern ist ebenfalls möglich. Daneben können als Reaktorsysteme Rohrreaktoren mit vollständiger Rückführung (Schlaufenreaktoren) eingesetzt werden. Die Ionentauscherharz-Schüttung kann dabei von oben oder unten angeströmt werden.

15

Die in Schemata **ii** bis **viii** dargestellten Reaktionsschritte können in einer anderen bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens auch kontinuierlich in hintereinander geschalteten Reaktionsräumen durchgeführt werden. Eine solche Reaktorsequenz ist in Fig. 1 illustriert: Das Edukt **A** und eine erste Kupplungskomponente **K1** werden in eine erste
20 Reaktionsstufe **I** geführt. Der Austrag der ersten Reaktionsstufe **B** wird anschließend, wie auch eine zweite Kupplungskomponente **K2**, in eine zweite Reaktionsstufe **II** geführt usw. Es ist dabei auch möglich, dass die genannten Kupplungskomponenten **K** Austräge eines kontinuierlichen oder mehrerer kontinuierlicher, ggf. hintereinander geschalteter Reaktoren sind, also Reaktorsequenzen der in Fig. 2 skizzierten Art parallel und konvergierend verschaltet sind.

25

Um bei der Herstellung asymmetrischer Produkte eine möglichst hohe Ausbeute an Wunschprodukt zu erzielen, ist in jeder Stufe das Konzentrationsverhältnis der Reaktanden durch die Verhältnisse der jeweiligen Zuläufe entsprechend einzustellen. Typischerweise werden äquimolare oder annähernd äquimolare Mengen eingestellt.

30 Die Verweilzeit der Reaktanden in den einzelnen Reaktionsschritten kann auch bei der

kontinuierlichen Fahrweise gleich oder verschieden sein, in jedem Fall muss sie aber ausreichend sein, um den gewünschten Umsatz in der jeweiligen Stufe zu erzielen. Der oder die in den einzelnen Reaktionsschritten eingesetzten basischen Ionentauscherharze können gleich oder unterschiedlich sein.

5

Als Reaktoren für eine kontinuierliche Reaktionsführung können kontinuierlich betriebene Rührkessel eingesetzt werden. Der bzw. die basischen Ionentauscherharze können dabei als frei bewegliche Perlen in der Reaktionsmischung eingesetzt werden. Es ist auch möglich den oder die Ionentauscherharze in Form von durch den Konvektionsstrom der Rührers angeströmten Packungen zusammenzufassen. Ein Einsatz von sogenannten „spinning basket“-Rührern ist ebenfalls möglich. Daneben können Rohrreaktoren eingesetzt werden. Die Ionentauscherharz-Schüttung kann dabei von oben oder unten angeströmt werden. Bei den kontinuierlich betriebenen Reaktoren kann eine teilweise Rückführung der Reaktorausstrage vorteilhaft sein. Bei der Anordnung von kontinuierlichen Reaktoren in einer Reaktorskaskade kann der rückgeführte Anteil des Austrages einer Reaktionsstufe teilweise oder vollständig in dieselbe Stufe zurückgeführt, teilweise oder vollständig an der Anfang der vorhergehenden Stufe oder teilweise oder vollständig an den Anfang der ersten Stufe des ersten Reaktors der Reaktorkaskade geführt werden.

20 Ganz allgemein können unabhängig davon, ob das Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt wird, bei der Durchführung mehrere Reaktionsschritte in den Reaktionsschritten gleiche oder unterschiedliche Ionenaustauscher eingesetzt werden. Ebenso können bei der Durchführung mehrerer Reaktionsschritte in den Reaktionsschritten gleiche oder unterschiedliche Reaktionsbedingungen, insbesondere Temperaturen eingestellt werden. Die in den Reaktionsstufen gewählten Temperaturen hängen im wesentlichen von der Reaktivität der Einsatzstoffe ab und können innerhalb einer Folge von Reaktoren gleich oder unterschiedlich sein. Bevorzugt wird die Temperatur innerhalb einer Reaktorkaskade gesteigert. Die Reaktionstemperaturen betragen vorzugsweise von -50°C bis 150°C , bevorzugt von -10°C bis 120°C und besonders bevorzugt von 20°C bis 100°C . Wie bereits beschrieben kann die
30 Regelung der Temperatur durch die Zuflussregelung der Komponenten erfolgen. Ebenso ist es möglich die Temperatur durch die Verwendung von heiz-/kühlbaren Reaktoren auf einer

bestimmten Temperatur zu halten. Auch die Kombination beider Maßnahmen zur Temperaturregulierung ist möglich. Auf diese Weise ist eine quasi isotherme Betriebsführung des gesamten Verfahrens oder einzelner Verfahrens- oder Reaktionsschritte möglich, wodurch eine besonders exakte Einstellung auf die optimale Reaktionstemperatur möglich ist, welches zu
5 besseren Ausbeuten führen kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels oder mehrerer Lösemittel durchgeführt. Die Wahl des Lösemittels hängt von der Löslichkeit der Einsatzstoffe ab. Darüber hinaus muss das Lösemittel unter den Reaktionsbedingungen
10 weitgehend inert gegenüber den Einsatzstoffen sein. Das Lösemittel kann auch zur Temperaturregelung in das Reaktionsgemisch gegeben werden. Bevorzugt werden Lösemittel eingesetzt, die als Protonenträger fungieren können.

Bevorzugte Lösemittel sind beispielsweise Aromaten wie Benzol, Chlorbenzol, Toluol oder
15 Xylole, offenkettige oder cyclische Alkane wie Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan oder Methylcyclohexan, offenkettige oder cyclische Ether wie Diethylether, Di-iso-Propylether, Methyl-tert-Butylether, Anisol, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, Ester wie Ethylacetat, Isobutylacetat, tert-Butylacetat, cyclische Kohlensäureester wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat und 1,2-Butylencarbonat, Ketone wie Aceton, 2-Butanon, 3,3-Dimethyl-2-
20 butanon, aromatische und aliphatische Nitrile wie Benzonitril, Propionitril und Acetonitril, Lactone, Pyrrolidone, z.B. N-Methylpyrrolidon, Formamide, z.B. Dimethylformamid, Sulfoxide, z.B. Dimethylsulfoxid sowie N-Alkyl-Morpholine und Sulfolan. Es ist selbstverständlich auch möglich, Gemische dieser Lösemittel einzusetzen.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Verfahren in Gegenwart eines Protonenüberträgers durchgeführt wird, der vorzugsweise homogen in der Reaktionsmischung oder Reaktionslösung vorhanden ist. Als Protonenüberträger können Basen, insbesondere Amine eingesetzt werden, die schwächere Basen als die schwach basischen Ionenaustauscher sind. Bevorzugt werden als
30 Protonenüberträger solche Verbindungen eingesetzt, die neben der Funktion als Protonenüberträger auch die Funktion des Lösungsmittels übernehmen können. Solche

Verbindungen können z.B. N-Methylpyrrolidon oder Methylimidazol sein. Durch die Verwendung eines Protonenüberträgers, der homogen in der Reaktionsmischung verteilt ist, kann die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden, da zur Unterstützung der Reaktion die Reaktanden nicht mehr direkt mit dem Ionenaustauscher in Kontakt kommen müssen, sondern
5 nur mit der schwächeren Base, die aber homogen verteilt in der Reaktionsmischung vorliegt. Vorzugsweise liegt in der Reaktionsmischung ein molares Verhältnis von Protonenüberträger zu durch den Ionenaustauscher bereitgestellter freier Base von 0,0001 zu 1 bis 1 zu 1, bevorzugt von 0,001 bis 0,01 vor.

10 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von einem oder mehreren polymeren, (schwach) basischen Ionenaustauscherharzen, vorzugsweise auf Basis von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, durchgeführt, um den bei der Kondensation von Phosphortrihalogeniden oder Organophosphorhalogeniden mit organischen, Hydroxy-Gruppen tragenden Verbindungen entstehenden Halogenwasserstoff abzufangen. Besonders bevorzugt
15 werden Ionentauscherharze auf Basis von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, die N,N-Diakyl-Amin-Gruppen, beispielsweise N,N-Dimethylamino-Gruppen tragen, eingesetzt. Es können macroreticulare Ionentauscherharze oder solche vom Gel-Typ verwendet werden. Macroreticulare Ionentauscherharze sind besonders bevorzugt.

20 Gut geeignet für den Einsatz im erfindungsgemässen Verfahren sind kommerziell erhältliche (schwach) basische Ionentauscherharze, beispielsweise Lewatit MP62, DOWEX M-43 oder Amberlyst A21.

Vorzugsweise wird der Ionenaustauscher in Form von Partikeln, bevorzugt mit einer mittleren
25 Partikelgröße von 10 µm bis 2 mm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 mm oder in Form einer festen Packung eingesetzt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zumindest soviel schwach basischer Ionenaustauscher eingesetzt, dass für jedes Mol Säure, welches bei der oder den
30 Verbindungsbildung/-en abgespalten wird, zumindest ein Mol freier Base am Ionentauscher zur Verfügung steht. Vorzugsweise wird soviel Ionenaustauscher eingesetzt, dass das Verhältnis

von Molen durch die Abspaltung entstehender Säure zu Molen vom Ionenaustauscher zur Verfügung gestellter freier Base von 1 zu 1 bis 3 zu 1, vorzugsweise von 1,1 zu 1 bis 2 zu 1.

Das Ionentauscherharz wird vorzugsweise vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren mit bekannten Techniken getrocknet. Beispielsweise durch Wärmebehandlung im Vakuum (G. Mohorcic, M. Pregelj, M. Pirs, Ion Exchange and Membranes (1975), 2(2), 107 – 110, C. Buttersack, K. Struss, H. Widdecke, J. Klein, Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents (1987), 5(2), 171 - 180) oder durch azeotrope Destillation mit geeigneten Schleppmitteln (GB 1120402).

Zur Durchführung des Verfahrens in kontinuierlicher bzw. quasi kontinuierlicher Fahrweise werden pro Reaktions- bzw. Verfahrensschritt zumindest zwei parallel geschaltete Reaktoren vorgesehen, die so verschaltet sind, dass wenn in einem der Reaktoren der Ionenaustauscher gewechselt, regeneriert oder getrocknet wird die Reaktion in dem anderen Reaktor fortgesetzt werden kann.

Um die Kosten des Verfahrens gering zu halten, ist es zweckmäßig, das mit Halogenwasserstoff beladene Ionenaustauscherharz zu regenerieren (in die basische Form zu bringen) und wiederzuverwenden. Schwach basische Ionentauscher werden mit üblicherweise NH_4OH , Na_2CO_3 oder NaOH regeneriert. Genaue Instruktionen hierzu liefern Technische Informationsblätter des Herstellers (z.B. Lewatit-Selective ion exchangers, Instructions for laboratory trials with Lewatit selective ion exchange resins, Technical Information, Bayer; Dow Liquid Separations, Dowex Marathon WBA, Ion Exchange Resin, Engeneering Information, The Dow Chemical Company; Dowex Ion Exchange Resins, Properties, Impurities and Concentrations of Regenerant Chemicals).

Weitere Informationen zur Regeneration von Ionentauschern finden sich z. B. in: Regeneration of Anion Exchange Resins with Regular-Grade Diaphragm-Cell Caustic Soda: A Five-Year Plant Trial (IWC Proceedings, 10(88, S.D. Coker, M.P. Murphy); Petrochemical Company Anion Exchange Resin Regeneration Trial (Dow Report, 8/89, Michael A. Smith) und Caustic Soda for Ion Exchange Resin Regeneration (Marketing Research Report, 4/86, Ralph A.

Bacon).

Die vorliegende Erfindung wird an Hand der Figuren Fig. 1 und Fig. 2 näher erläutert, ohne dass die Erfindung, deren Anwendungsbreite sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt, auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll.

In Fig. 1 ist eine mögliche Verschaltung von Reaktoren für eine kontinuierliche Fahrweise dargestellt. Das Verfahren gemäß Fig. 1 weist drei Reaktionsschritte auf. Im ersten Schritt wird ein Edukt **A**, z.B. ein Phosphortrichlorid, in einen Reaktor **I**, der einen Ionenaustauscher aufweist, eingespeist. In diesen Reaktor wird ebenfalls Komponente **K1**, welche eine erste, eine OH-Gruppe aufweisende Verbindung ist, zudosiert. Die Menge der Komponente **K1** ist dabei vorzugsweise so bemessen, dass ein molares Verhältnis von **A** zu **K1** von 3 zu 1 vorliegt. Das als Produkt **B** des ersten Reaktionsschrittes **I** erhaltene Monoorganophosphordichlorid wird in den Reaktor **II** des nächsten Reaktionsschrittes überführt, der ebenfalls einen Ionenaustauscher aufweist. In diesen Reaktor wird außerdem die Komponente **K2**, welche eine zweite eine OH-Gruppe aufweisende Verbindung ist, zudosiert. Die Menge der Komponente **K2** ist dabei vorzugsweise wiederum so bemessen, dass ein molares Verhältnis von **B** zu **K2** von 2 zu 1 bei Eintritt in den Reaktor vorliegt. Das als Produkt **C** des zweiten Reaktionsschrittes **II** erhaltene Diorganophosphorchlorid wird in den Reaktor **III** des nächsten Reaktionsschrittes überführt, der ebenfalls einen Ionenaustauscher aufweist. In diesen Reaktor wird außerdem die Komponente **K3**, welche eine dritte eine OH-Gruppe aufweisende Verbindung ist, zudosiert. Die Menge der Komponente **K3** ist dabei vorzugsweise so bemessen, dass ein molares Verhältnis von **C** zu **K3** von 1 zu 1 bei Eintritt in den Reaktor vorliegt. Als Produkt **D** aus Reaktor **III** wird im vorliegenden Fall ein Phosphit erhalten.

In Fig. 2 ist eine andere mögliche Verschaltung von Reaktoren in denen eine Verfahrensvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens, welche mehrere Reaktionsschritte aufweist, kontinuierlich durchgeführt werden kann, dargestellt. So kann in Reaktor **I**₁, der einen Ionenaustauscher aufweist, als Edukt **A**₁ z.B. ein Halogendiorganophosphit gemäß Formel 2 zusammen mit der Komponente **K1**, z.B. eine Dihydroxy-Verbindung gemäß Formel 22 im Verhältnis von 1 zu 1 eingespeist werden. Als Reaktionsprodukt **B**₁ wird ein Produkt gemäß Formel 23 erhalten. In

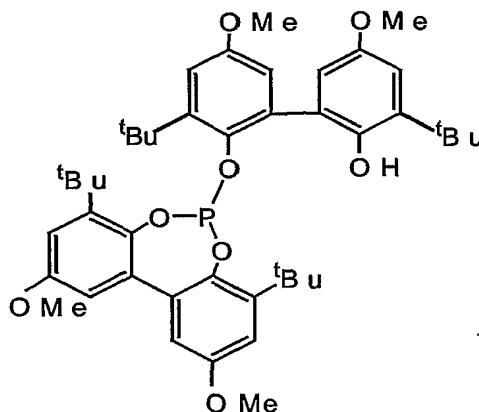
Reaktor **I**₂, der ebenfalls einen Ionenaustauscher aufweist, wird als Edukt **A**₂ z.B. ein Dihalogenorganophosphit gemäß Formel 1 zusammen mit der Komponente **K**₂, z.B. einer eine OH-Gruppe aufweisenden Alkylverbindung im Verhältnis von 1 zu 1 eingespeist. Als Reaktionsprodukt **B**₂ wird ein Produkt gemäß Formel 2 erhalten. Die Produkte **B**₁ und **B**₂ werden gemeinsam, vorzugsweise im molaren Verhältnis von 1 zu 1 in den Reaktor **II**, der ebenfalls einen Ionenaustauscher aufweist, gefahren. In diesem Reaktor reagieren die Produkte **B**₁ und **B**₂ unter Halogenwasserstoff-Abspaltung zu Produkt **C** gemäß Formel 10.

Die folgenden Beispiele sollen ausschließlich der Erläuterung der Erfindung dienen, nicht jedoch ihre Anwendungsbreite einschränken, die sich ausschließlich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

Beispiele:

Alle Präparationen wurden mit Standard-Schlenk-Technik unter Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet. Der eingesetzte Ionentauscher Lewatit MP-62 wurde zur Entfernung von Wasser in Hexan suspendiert und das Wasser azeotrop in einer Dean-Stark-Apparatur ausgetragen.

Beispiel 1: Phosphit gemäß Formel I, hergestellt aus 2,2'-Bis (3,5-ditert.-butyl)-phenol und Phosphortrichlorid



I

Beispiel 1.1: erfindungsgemäß

Zu einer Mischung aus 26,5 g (0,045 mol eq.) Ionenaustauscher Lewatit MP-62 und 1,3 ml (2 g; 0,015 mol) Phosphortrichlorid in 200 ml Toluol wird unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 12,3 g (0,03 mol) 2,2'-Bis(6-tert.-butyl-1-hydroxy-4-methoxyphenyl) in 100 ml Toluol zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h auf 60 °C erwärmt und über Nacht abgekühlt. Zur Aufarbeitung wurde der Ionenaustauscher mittels Glasfritte abfiltriert und 4 mal mit 50 ml Toluol nachgewaschen. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und das Produkt im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 11,8 g, entsprechend 93 % der Theorie.

10 Beispiel 1.2: Stand der Technik gemäß EP 1 201 675

Zu einer Lösung von 2,42 g 2,2'-Bis(6-tert.-butyl-1-hydroxy-4-methoxyphenyl) (6,75 mmol) und 1,6 ml Pyridin in 22 ml THF tropft man bei 0°C eine Lösung von 0,93 g PCl_3 (6,75 mmol) in 10 ml THF. Nach 4 h Rühren bei 25°C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Zusatz von 40 ml Diethylether, Filtration und einengen im Vakuum werden 2,8 g (98%) an spektroskopisch reinem Chloro-phosphorigsäureester des 2,2'-Bis(6-tert.-butyl-1-hydroxy-4-methoxyphenyl) erhalten. 2,8 g dieses Chloroesters (6,62 mmol) in 20 ml THF gibt man bei Raumtemperatur zu einer bei -20°C erhaltenen Monolithiumphenolatlösung aus 2,37 g 2,2'-Bis(6-tert.-butyl-1-hydroxy-4-methoxyphenyl) (6,62 mmol) in 30 ml THF und 20,7 ml einer 0,32 M Hexanlösung von n-Butyllithium (6,62 mmol). Nach 24 h wird im Vakuum eingeeengt. Zugabe von 40 ml Methylenchlorid, Filtration und Entfernen des Solvens im Vakuum ergeben 4,6 g (93 %) an hochviskosem Produkt.

Einsatz von Triethylamin wie im Stand der Technik (EP 0 213 639) beschrieben.

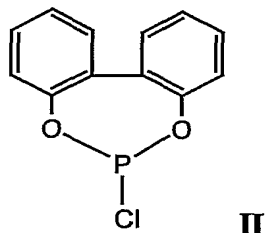
Ca. 179,2 g (0,5 mol) 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-t-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl wird zu ca. 1600 ml Toluol gegeben. Ausreichend Toluol wurde dann azeotropisch entfernt, um Reste von Feuchtigkeit zu entfernen. Die Diol-Toluol-Lösung wurde dann auf 80°C abgekühlt und ca. 168,7 g (1,67 mol) Triethylamin wurden zugegeben. Ca. 68,7 g (0,5 mol) PCl_3 wurden zu 200 ml Toluol gegeben. Zu dieser Lösung wurde bei -10 °C innerhalb von 1 h und 40 min tropfenweise die Diol-Toluol-Lösung hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für weitere 30 min. bei dieser Temperatur gehalten. Anschließen wurde ein Aufwärmen der Lösung auf Raumtemperatur innerhalb von 2 h zugelassen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zur

Entfernung des Triethylaminhydrochlorid Niederschlags filtriert und der Niederschlag mit zwei mal 200 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat und die Waschlauge wurden vereinigt zu 717,5 g Lösung des Phosphorochloridit-Zwischenproduktes in Toluol.

- 5 Ca. 170 g von weiterem 2,2'-Dihydroxy-3, 3'-di-t-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl wurde zu 800 ml Toluol gegeben. Anschließend wurden 48,1 g Triethylamin hinzugefügt. Die 717,5 g der oben genannten Phosphorochloridit-Toluol-Lösung wurde dieser Lösung innerhalb von 45 min bei Raumtemperatur zugefügt. Die Temperatur wurde auf 80 °C für eine Stunde und 45 Minuten und dann auf 95 °C für 2 Stunden erhöht. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur
- 10 abkühlen. Ca. 600 ml destilliertes Wasser wurden der Reaktionsmischung zugegeben um, das feste Triethylaminhydrochlorid zu lösen. Nachdem der Lösung Zeit gegeben wurde sich zu setzen, wurden die sich ausbildenden Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit zweimal 250 ml Toluol extrahiert. Die organische Phase und die Extrakte wurden vereinigt und über trockenem Magnesiumsulfat für eine Stunde getrocknet. Anschließend wurde die Lösung
- 15 filtriert und im Vacuum aufkonzentriert zu einem festen Rückstand. Der Rückstand wurde aus Acetonitril rekristallisiert und es wurden 242,5 g (65,4 % der Theorie) des Diorganophosphits erhalten.

- Wie an Hand des erfindungsgemäßen Beispiels zu erkennen ist, kann die gleiche Ausbeute wie
- 20 nach dem Verfahren gemäß dem Stand der Technik erhalten werden, wobei die Verfahrensführung deutlich einfacher ist.

Beispiel 2: Herstellung von 2,2'-Biphenyl-Phosphorsäurechlorid gemäß Formel II.



Beispiel 2.1: erfindungsgemäß

Zu einem Gemisch von 35 g (0,06 mol) Ionenaustauscher Lewatit MP 62 und 4,13 g = 2,62 ml (0,03 mol) Phosphortrichlorid in 150 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren eine Lösung von 5,7 g (0,03 mol) 1,1'-Biphenyl-2,2'-diol in 50 ml Toluol tropfenweise hinzugegeben. Im Anschluss räumte man 2 Stunde Nachreaktionszeit ein. Zur Aufarbeitung wurde der Ionenaustauscher abfiltriert und 3 mal mit 50 ml getrocknetem Toluol nachgewaschen. Aus der erhaltenen Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Ausbeute betrug 7,2 g, 96 % der Theorie. Die Reinheit betrug >95%.

Stand der Technik

- 10 **In Phosphoric acid esters of 3,4-Dihydroxytoluene and of 2,2'-Dihydroxybiphenyl.** Anschutz, Ludwig; Marquardt, Wolfgang, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1119-23 werden innerhalb von 70 min. tropfenweise 48 g PCl_3 zu 45,7 g 2,2'-Dihydroxybiphenyl in 45 ml Benzol gegeben. Die Mischung wird 5 Stunden unter Rückfluss und anschließend für 14 Stunden bei 20 °C gehalten. Es wurden 57% 2,2'-Biphenylen-Phosphorsäurechlorid erhalten.

15

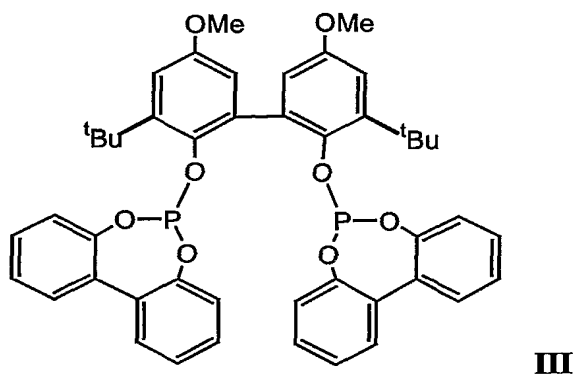
US 4,769,498:

- Ca. 771,4 g PCl_3 wurden tropfenweise bei Raumtemperatur zu 281,1 g 1,1'-Biphenyl-2,2'-diol gegeben und die Mischung unter Rühren und Rückfluss langsam über zwei Stunden erhitzt (ca. 22° C bis ca. 83° C). Dem Reaktionsgemisch wurde dann erlaubt abzukühlen auf ca. 30 °C.
- 20 Anschließend wurde das Gemisch bei einer Dampftemperatur von 145 °C destilliert, um überschüssiges PCl_3 zu entfernen. Ein Destillat von ca. 468 g wurde über Kopf abgenommen. Der verbleibende Rückstand wurde anschließend im Vakuum bei einem Druck von 0,5 mm Hg und einer Dampftemperatur von 137 bis 140 °C destilliert. 32,5 g einer gelben, viskosen Flüssigkeit wurden dabei über Kopf gesammelt. Die Vakuumdestillation wurde dann bei einer
- 25 Dampftemperatur von 143 °C fortgesetzt und es wurden 270,8 g einer farblosen viskosen Flüssigkeit von 1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl-phosphorochloridit über Kopf erhalten. Die Ausbeute beträgt in diesem Fall zwar 72 %, es muss aber mit einem 3,7-fachen Überschuss an PCl_3 gearbeitet werden.
- 30 **In J. Mol. Catal. A: Chemical 2000, 164, 125-130** wird ein Schlenk-Rohr mit 14 mmol 2,2'-Biphenol, 35 ml Toluol und einem Rührer versehen und anschließend auf eine Temperatur von 0

°C gekühlt. Zu dieser Mischung wird eine Mischung von 15 mmol PCl_3 , 15 ml Toluol und 5 ml Et_3N über eine Kanüle langsam zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Umgebungstemperatur wurde die Mischung mit einer Glasfritte filtriert. Der Rückstand wurde mit 50 ml Toluol gewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Lösemittel und überschüssiges PCl_3 durch Verdampfen unter vermindertem Druck entfernt. Durch Destillation des Filtrats wurde reines Produkt mit einer Ausbeute von 90% erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass ein völlig aminfreies Produkt erhalten wird, welches bereits als Rohprodukt direkt weiter eingesetzt werden kann. Darüber hinaus ist die Ausbeute mit 96 % höher als bei den beiden anderen Verfahren.

Beispiel 3: 2,2'-Bis[(1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit]-3,3'-di-tert-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl gemäß Formel III



Beispiel 3.1: erfindungsgemäß

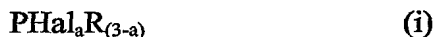
Zu einer Mischung von 17,5 g (0,03 mol-Äquivalente) Ionenaustauscher Lewatit MP und 7,2 g (0,029 mol) 2,2'-Biphenylen-Phosphorchlorid in 100 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur eine Suspension von 4,5 g (0,0125 mol) 3,3'-Ditert.-butyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxy-biphenyl in 100 ml Toluol langsam zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 60°C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Ionenaustauscher abfiltriert, Toluol im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 7,2 g (50 % der Theorie)

Stand der Technik mit Triethylamin (WO 95/14659)

- Zu einer Lösung von 1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl-phosphorochloridit (1,40 g, 5,6 mmol) in 0,6 ml Toluol wurde bei -40 °C innerhalb von 15 min. eine Lösung von 2,2'-Dihydroxy-3,3'-di-t-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (1,00 g, 2,80 mmol) und Triethylamin (1,79 ml, 22,4 mmol) in 12 ml Toluol zugegeben. Der resultierenden Mischung wurde über Nacht langsam auf
- 5 Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 6,5 ml Wasser wurde die Reaktionsmischung filtriert. Der Rückstand wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum über Nacht getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten, welcher aus Acetonitril umkristallisiert wurde. Es wurden 0,72 g eines weißen Pulvers erhalten. (33 % Ausbeute).
- 10 Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Verwendung eines basischen Ionenaustauschers eine höhere Ausbeute erzielt werden konnte. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auf eine Kühlung der Reaktionsmischung bzw. eine Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen verzichtet werden, da die Reaktion moderater abläuft.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von dreiwertigen Organophosphor-Verbindungen durch Kondensation von Phosphorverbindungen der Formel i



wobei Hal = Halogenid, ausgewählt aus Chlor, Brom und Iod, wobei beim Vorhandensein mehrerer Halogenide ($a > 1$) diese gleich oder unterschiedlich sein können, R = über ein Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Atom an das Phosphor gebundener, organischer Rest, wobei wenn $a < 2$ ist, die vorhandenen Reste R gleich oder unterschiedlich sein können, und $a = 1$ bis 3 bedeuten,

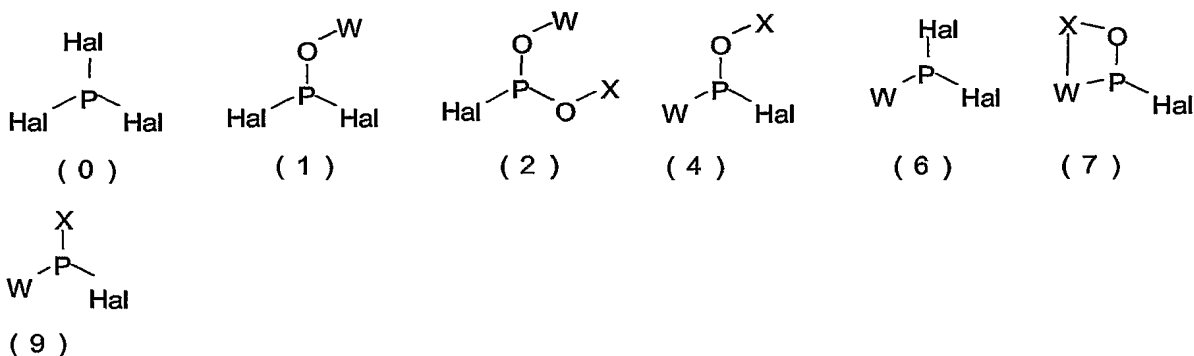
mit organischen Verbindungen, die zumindest eine OH-Gruppe aufweisen, dadurch gekennzeichnet,

dass die Kondensationsreaktion in Gegenwart zumindest eines basischen Ionenaustauscherharzes durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Phosphorverbindung der Formel i zumindest eine Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der nachfolgenden Formeln



mit W und X gleich substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische oder aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei X und W gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sind,

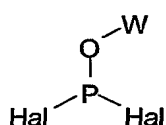
eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,

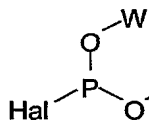
5 dass als zumindest eine Hydroxy-Gruppe aufweisende Verbindung zumindest eine substituierte oder unsubstituierte Verbindung, ausgewählt aus Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, t-Butanol, 2-Ethylhexanol, i-Nonanol, i-Decanol, i-Tridecanol, Phenol, Phenol-Derivate, 1,4-Dihydroxybenzol, 1,2-Dihydroxybenzol, 1,8-Dihydroxynaphtalin, 1,1'-Binaphtyl-2,2'-diol oder 2,2'-Binaphtyl-
10 1,1'-diol eingesetzt wird, wobei die substituierten Verbindungen Substituenten, ausgewählt aus primären, sekundären oder tertiären Alkylgruppen, alicyclischen Gruppen, aromatischen Gruppen, $-N(R^5)_2$, $-NHR^5$, $-NH_2$, Fluor, Chlor, Brom, Jod, $-CN$, $-C(O)-R^5$, $-C(O)H$ oder $-C(O)O-R^5$, $-CF_3$, $-O-R^5$, $-C(O)N-R^5$, $-OC(O)-R^5$ und/oder $-Si(R^5)_3$ aufweisen können, mit R^5 gleich einem monovalenten Kohlenwasserstoffrest, wobei bei mehreren vorhandenen
15 Kohlenwasserstoffreste R^5 diese gleich oder unterschiedlich sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,

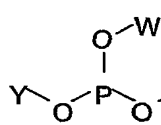
20 dass als dreiwertige Organophosphor-Verbindung zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus den Verbindungen der nachfolgenden Formeln



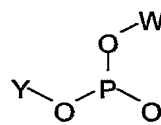
(1)



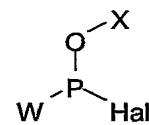
(2)



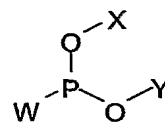
(3)



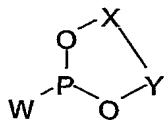
(3a)



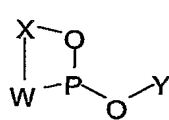
(4)



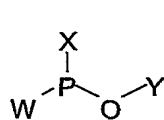
(5)



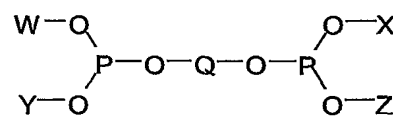
(5a)



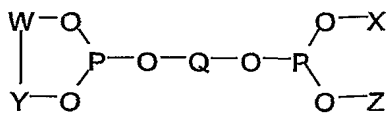
(5b)



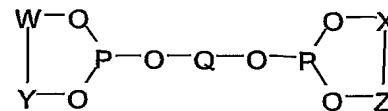
(8)



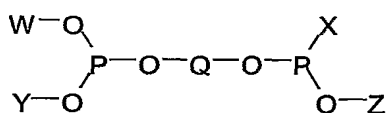
(1 0)



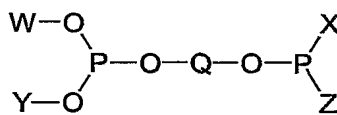
(10a)



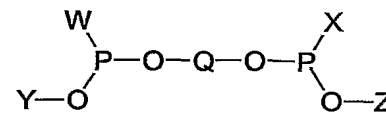
(10b)



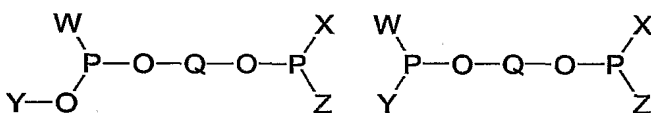
(12)



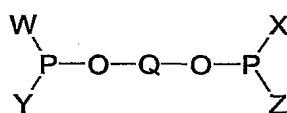
(13)



(14)



(15)



(16)

mit W, X, Y und Z gleich substituierte oder unsubstituierte, aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatisch-aromatische oder aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei W, X, Y und Z gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sind, und mit Q gleich ein zumindest zweiwertiger, substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aromatisch-aromatischer oder aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest, hergestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass zur Herstellung von Verbindungen der Formeln (1), (2), (3), (3a), (4), (5), (5a), (5b) oder (8) jeweils die Phosphorverbindung zusammen mit einem oder mehreren basischen Ionenaustauscherharzen vorgelegt wird und anschließend die OH-Gruppe aufweisende Verbindung zudosiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass zur Herstellung von asymmetrischen Diphosphorverbindungen die OH-Gruppen

aufweisende Verbindung zusammen mit einem oder mehreren basischen Ionenaustauscherharzen vorgelegt wird und anschließend die Phosphorverbindung zudosiert wird.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Umsetzung jeweils einer zumindest eine Phosphor-Halogen-Bindung aufweisende
Verbindung mit einer zumindest eine Hydroxy-Gruppe aufweisenden Verbindung ein
Reaktionsschritt ist.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei der Durchführung mehrerer Reaktionsschritte diese kontinuierlich oder
diskontinuierlich durchgeführt werden.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei der Durchführung mehrere Reaktionsschritte in den Reaktionsschritten gleiche oder
unterschiedliche Ionenaustauscher eingesetzt werden.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei der Durchführung mehrere Reaktionsschritte in den Reaktionsschritten gleiche oder
unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden.
- 25 11. Verfahren nach zumindest einem der Anspruch 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren in Gegenwart eines oder mehrerer Lösemittel durchgeführt wird, wobei
die Lösemittel ausgewählt sind aus der Gruppe die Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Xylol,
30 Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Diethylether, Di-iso-
Propylether, Methyl-tert-Butylether, Anisol, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan,

Ethylacetat, Isobutylacetat, tert-Butylacetat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, 1,2-Butylencarbonat, Aceton, 2-Butanon, 3,3-Dimethyl-2-butanon, Benzonitril, Propionitril, Acetonitril, Lactone, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Alkyl-Morpholine und Sulfolan umfasst.

- 5 12. Verfahren nach zumindest einem der Anspruch 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren in Gegenwart von polymeren, schwach basischen Ionenaustauscherharzen auf Basis von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, die N,N-Diakyl-Amin-Gruppen tragen, durchgeführt wird.

10

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Ionenaustauscher in Form von Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 10 µm bis 2 mm oder in Form einer festen Packung eingesetzt wird.

15

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Ionenaustauscher vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren getrocknet wird.

20

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren in Gegenwart eines Protonenüberträgers durchgeführt wird.

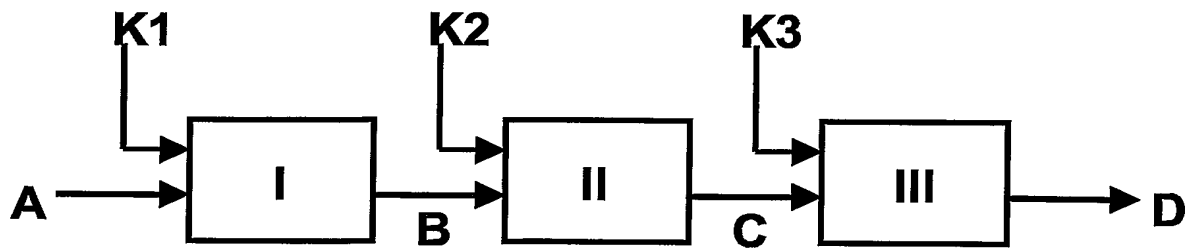


Fig. 1

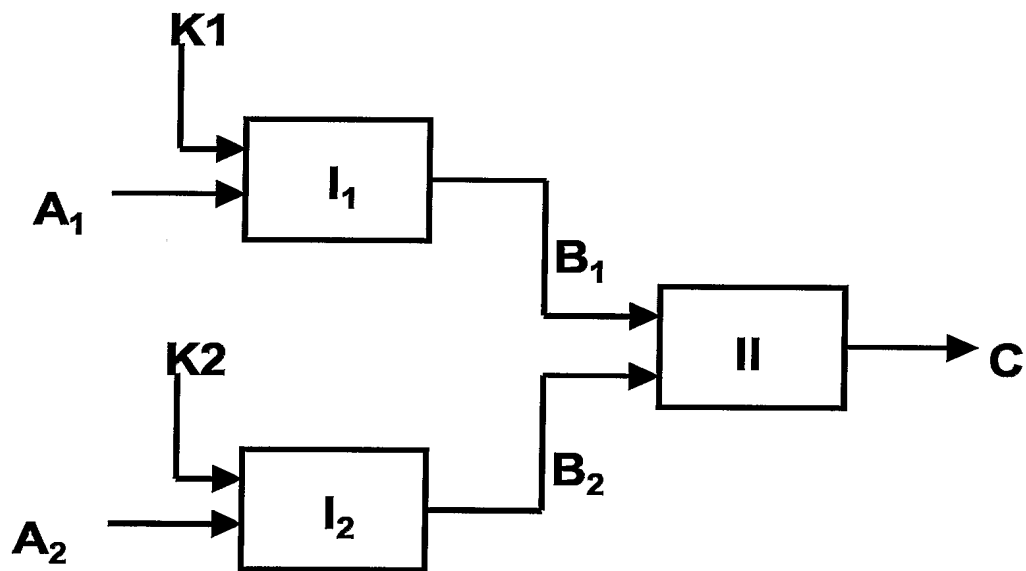


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/052729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/02 C07F9/6571 C07F9/6574

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 201 675 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 2 May 2002 (2002-05-02) cited in the application paragraph '0044!; example 1	1-11,15
Y	EP 0 213 639 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 11 March 1987 (1987-03-11) cited in the application example 13	1-12,15
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2005

Date of mailing of the international search report

19/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/052729

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MARTIN L M: "Facile Reduction in the Synthesis of Phosphorylcholine Affinity Columns" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 37, no. 44, 28 October 1996 (1996-10-28), pages 7921-7924, XP004031006 ISSN: 0040-4039 Scheme 1 page 7922	1-11,15
Y	DE 19 03 356 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V; SHELL INTERNATIONALE R) 4 September 1969 (1969-09-04) page 7, paragraph 2 - page 8, paragraph 4	1-12,15
Y	US 4 769 498 A (BILLIG ET AL) 6 September 1988 (1988-09-06) cited in the application example 13	1-11,15
Y	WO 95/14659 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; TAM, WILSON; KREUTZER, KRISTINA,) 1 June 1995 (1995-06-01) cited in the application example 1	1-11,15
Y	LOT O. ET AL.: "New electron deficient aminophosphonite-phosphite ligands for asymmetric hydroformylation of styrene" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A. CHEMISTRY, no. 164, 2000, pages 125-130, XP002323407 cited in the application Kapitel 2.2.2	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/052729

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1201675	A	02-05-2002	DE 10053272 A1 AT 258183 T DE 50101350 D1 EP 1201675 A1 ES 2211710 T3 JP 2002193987 A US 2002111487 A1	08-05-2002 15-02-2004 26-02-2004 02-05-2002 16-07-2004 10-07-2002 15-08-2002
EP 0213639	A	11-03-1987	US 4748261 A AR 242218 A1 AT 64739 T AU 598749 B2 AU 6237286 A BR 8604262 A CA 1271773 A1 CN 86106770 A ,B CZ 8606429 A3 CZ 8808434 A3 DE 3679945 D1 DK 423086 A EP 0213639 A2 ES 2001654 A6 FI 863569 A ,B, HU 47515 A2 IN 168017 A1 JP 2093104 C JP 6166694 A JP 7108910 B JP 1864196 C JP 5080264 B JP 62116587 A KR 9301327 B1 KR 9301342 B1 MX 3655 A NO 863547 A ,B, NO 904906 A ,B, PL 261285 A1 SK 642986 A3 SK 843488 A3 SU 1537133 A3 US 4885401 A YU 154986 A1 ZA 8606729 A	31-05-1988 31-03-1993 15-07-1991 05-07-1990 12-03-1987 05-05-1987 17-07-1990 22-04-1987 15-07-1998 15-07-1998 01-08-1991 06-03-1987 11-03-1987 01-06-1988 06-03-1987 28-03-1989 19-01-1991 18-09-1996 14-06-1994 22-11-1995 08-08-1994 08-11-1993 28-05-1987 26-02-1993 26-02-1993 01-12-1993 06-03-1987 06-03-1987 05-10-1987 04-09-1996 07-08-1996 15-01-1990 05-12-1989 30-06-1988 29-04-1987
DE 1903356	A1	04-09-1969	BE 727301 A CH 517120 A FR 2000713 A5 GB 1185112 A JP 52047454 B NL 6900950 A US 3658953 A	23-07-1969 31-12-1971 12-09-1969 18-03-1970 02-12-1977 29-07-1969 25-04-1972
US 4769498	A	06-09-1988	US 4668651 A AR 242182 A1 AT 76054 T AU 597593 B2 AU 6237386 A BR 8604261 A	26-05-1987 31-03-1993 15-05-1992 07-06-1990 12-03-1987 05-05-1987

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052729

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4769498	A	CA 1281704 C	19-03-1991
		CN 86106811 A ,B	29-04-1987
		CN 1041761 A ,C	02-05-1990
		CS 8606430 A3	19-02-1992
		CS 8807490 A3	19-02-1992
		DE 3685276 D1	17-06-1992
		DK 423486 A	06-03-1987
		EP 0214622 A2	18-03-1987
		ES 2001416 A6	16-05-1988
		FI 863570 A ,B,	06-03-1987
		HU 46642 A2	28-11-1988
		IN 168034 A1	26-01-1991
		JP 1765977 C	11-06-1993
		JP 4051531 B	19-08-1992
		JP 62116535 A	28-05-1987
		KR 9109181 B1	04-11-1991
		MX 164384 B	10-08-1992
		NO 863546 A ,B,	06-03-1987
		PL 261286 A1	14-12-1987
		YU 155086 A1	29-02-1988
		ZA 8606728 A	29-04-1987
WO 9514659	A	01-06-1995	
		AT 169902 T	15-09-1998
		BR 9408151 A	05-08-1997
		CA 2177135 A1	01-06-1995
		CN 1327881 A ,C	26-12-2001
		CN 1142224 A ,C	05-02-1997
		DE 69412635 D1	24-09-1998
		DE 69412635 T2	15-04-1999
		DK 730574 T3	25-05-1999
		EP 0730574 A1	11-09-1996
		ES 2122515 T3	16-12-1998
		GR 3027731 T3	30-11-1998
		JP 3553952 B2	11-08-2004
		JP 9505586 T	03-06-1997
		KR 263138 B1	01-08-2000
		TW 457244 B	01-10-2001
		WO 9514659 A1	01-06-1995
		US 5688986 A	18-11-1997
		US 5723641 A	03-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052729

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F9/02 C07F9/6571 C07F9/6574

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 201 675 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 2. Mai 2002 (2002-05-02) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0044!; Beispiel 1	1-11,15
Y	EP 0 213 639 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 11. März 1987 (1987-03-11) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 13	1-12,15
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052729

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	MARTIN L M: "Facile Reduction in the Synthesis of Phosphorylcholine Affinity Columns" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 37, Nr. 44, 28. Oktober 1996 (1996-10-28), Seiten 7921-7924, XP004031006 ISSN: 0040-4039 Scheme 1 Seite 7922	1-11,15
Y	DE 19 03 356 A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V; SHELL INTERNATIONALE R) 4. September 1969 (1969-09-04) Seite 7, Absatz 2 - Seite 8, Absatz 4	1-12,15
Y	US 4 769 498 A (BILLIG ET AL) 6. September 1988 (1988-09-06) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 13	1-11,15
Y	WO 95/14659 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; TAM, WILSON; KREUTZER, KRISTINA,) 1. Juni 1995 (1995-06-01) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1-11,15
Y	LOT O. ET AL.: "New electron deficient aminophosphonite-phosphite ligands for asymmetric hydroformylation of styrene" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A. CHEMISTRY, Nr. 164, 2000, Seiten 125-130, XP002323407 in der Anmeldung erwähnt Kapitel 2.2.2	1-11

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052729

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1201675 A	02-05-2002	DE 10053272 A1	08-05-2002
		AT 258183 T	15-02-2004
		DE 50101350 D1	26-02-2004
		EP 1201675 A1	02-05-2002
		ES 2211710 T3	16-07-2004
		JP 2002193987 A	10-07-2002
		US 2002111487 A1	15-08-2002
EP 0213639 A	11-03-1987	US 4748261 A	31-05-1988
		AR 242218 A1	31-03-1993
		AT 64739 T	15-07-1991
		AU 598749 B2	05-07-1990
		AU 6237286 A	12-03-1987
		BR 8604262 A	05-05-1987
		CA 1271773 A1	17-07-1990
		CN 86106770 A ,B	22-04-1987
		CZ 8606429 A3	15-07-1998
		CZ 8808434 A3	15-07-1998
		DE 3679945 D1	01-08-1991
		DK 423086 A	06-03-1987
		EP 0213639 A2	11-03-1987
		ES 2001654 A6	01-06-1988
		FI 863569 A ,B,	06-03-1987
		HU 47515 A2	28-03-1989
		IN 168017 A1	19-01-1991
		JP 2093104 C	18-09-1996
		JP 6166694 A	14-06-1994
		JP 7108910 B	22-11-1995
		JP 1864196 C	08-08-1994
		JP 5080264 B	08-11-1993
		JP 62116587 A	28-05-1987
		KR 9301327 B1	26-02-1993
		KR 9301342 B1	26-02-1993
		MX 3655 A	01-12-1993
		NO 863547 A ,B,	06-03-1987
		NO 904906 A ,B,	06-03-1987
		PL 261285 A1	05-10-1987
		SK 642986 A3	04-09-1996
		SK 843488 A3	07-08-1996
		SU 1537133 A3	15-01-1990
		US 4885401 A	05-12-1989
		YU 154986 A1	30-06-1988
		ZA 8606729 A	29-04-1987
DE 1903356 A1	04-09-1969	BE 727301 A	23-07-1969
		CH 517120 A	31-12-1971
		FR 2000713 A5	12-09-1969
		GB 1185112 A	18-03-1970
		JP 52047454 B	02-12-1977
		NL 6900950 A	29-07-1969
		US 3658953 A	25-04-1972
US 4769498 A	06-09-1988	US 4668651 A	26-05-1987
		AR 242182 A1	31-03-1993
		AT 76054 T	15-05-1992
		AU 597593 B2	07-06-1990
		AU 6237386 A	12-03-1987
		BR 8604261 A	05-05-1987

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052729

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 4769498	A	CA 1281704 C	19-03-1991	
		CN 86106811 A ,B	29-04-1987	
		CN 1041761 A ,C	02-05-1990	
		CS 8606430 A3	19-02-1992	
		CS 8807490 A3	19-02-1992	
		DE 3685276 D1	17-06-1992	
		DK 423486 A	06-03-1987	
		EP 0214622 A2	18-03-1987	
		ES 2001416 A6	16-05-1988	
		FI 863570 A ,B,	06-03-1987	
		HU 46642 A2	28-11-1988	
		IN 168034 A1	26-01-1991	
		JP 1765977 C	11-06-1993	
		JP 4051531 B	19-08-1992	
		JP 62116535 A	28-05-1987	
		KR 9109181 B1	04-11-1991	
		MX 164384 B	10-08-1992	
		NO 863546 A ,B,	06-03-1987	
		PL 261286 A1	14-12-1987	
		YU 155086 A1	29-02-1988	
		ZA 8606728 A	29-04-1987	
WO 9514659	A	01-06-1995	AT 169902 T	15-09-1998
			BR 9408151 A	05-08-1997
			CA 2177135 A1	01-06-1995
			CN 1327881 A ,C	26-12-2001
			CN 1142224 A ,C	05-02-1997
			DE 69412635 D1	24-09-1998
			DE 69412635 T2	15-04-1999
			DK 730574 T3	25-05-1999
			EP 0730574 A1	11-09-1996
			ES 2122515 T3	16-12-1998
			GR 3027731 T3	30-11-1998
			JP 3553952 B2	11-08-2004
			JP 9505586 T	03-06-1997
			KR 263138 B1	01-08-2000
			TW 457244 B	01-10-2001
			WO 9514659 A1	01-06-1995
			US 5688986 A	18-11-1997
			US 5723641 A	03-03-1998